2001 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

Zr-xNb 합금의 부식 및 산화막 특성에 미치는 b상의 영향
Effect of b-phase on the Corrosion and Oxide Characteristics of Zr-xNb Alloys

김현길, 김도훈, 정용환*
연세대학교
*한국원자력연구소

요 약

기지 내에 형성된 β상이 Zr-xNb 합금의 부식 및 산화막 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 부식시험과 산화막 미세구조에 대한 연구를 하였다. Nb의 함량을 1에서 5wt.%로 첨가시킨 합금에 대하여 β열처리 후에 $\alpha+\beta_{Nb}$ 상을 얻기 위하여 570℃에서 500시간 그리고 $\alpha+\beta_{Zr}$ 상을 얻기 위하여 640℃에서 10 시간의 열처리를 수행하였다. 준비된 시편은 360℃ water에서 부식시험을 실시하였고, 동일두께의 산화막을 제조하여 TEM과 low-angle XRD를 이용하여 산화막의 미세구조와 결정구조 분석을 실시하였다. Nb 첨가합금의 부식거동은 형성된 β상에 영향을 받는 것으로 나타났다. 내식성은 β_{Zr}상보다 β_{Nb}상이 형성되면 증가하였다. 산화막 분석결과, β_{Nb}상은 주상정의 산화막 구조를 형성하고 tetra-ZrO_2를 안정화 시키는데 반하여 β_{Zr}상이 형성되면 등축정의 산화막 구조를 형성하고 tetra-ZrO_2에서 mono-ZrO_2로 변태를 촉진시키는 것으로 사료된다.

Abstract

To investigate the effect of β-phase on the corrosion and oxide characteristics of Zr-xNb alloys, the corrosion and oxide characterization test were performed. The specimens have different Nb content in the range from 1 to 5wt.% which were heat-treated at 570℃ for 500 hours to get the $\alpha+\beta_{Nb}$ phase and at 640℃ for 10 hours to get the $\alpha+\beta_{Zr}$ phase after β-quenching. The specimens were tested in water at 360℃ and the oxide characteristics of corroded sample having equal thickness were investigated by using TEM and low-angle XRD. The corrosion behavior of Zr-xNb alloys affected by the formation of β phase. The corrosion resistance was reduced when the β_{Nb} phase was formed rather than β_{Zr} phase. From the oxide analysis, the β_{Nb} phase would stabilize the columnar structure and tetra-ZrO_2, while the β_{Zr} phase would transfer the columnar into the equiaxed structure and accelerate the transformation from the tetra-ZrO_2 to mono-ZrO_2.

1. 서론

원자력발전소의 핵연료피복관으로 사용중인 Zr 합금은 경제성 향상을 위한 가동조건의 변화로 인하여 내구성 문제가 심각하게 제기되고 있다. 이는 기존의 핵연료 피복관 재료인 Zircaloy-4 합금이 PWR의 핵연료 재료로서 이용을 어렵게 하고 있다. 그리하여 부식특성과 기계적특성을 향상시키기 위한 새로운 핵연료피복관 재료를 개발하려는 많은 연구가 수행되었는데, 새로 개발된 합금들은 기존 Zircaloy-4에 비하여 내식성과 크립특성을 향상시킨 것으로 보고되고 있다[1-4]. 이러한 이유 중 하나는 합금에 Nb이 첨가된 영향이라 보고 여러 연구자들은 Nb첨가 합금에 대하여 부식특성을 연구하여 왔다. Zr-based 합금의 연구로부터, Nb 첨가량이 적은 경우 우수한 내식성이 나타난 것을 보고하였다[5,6]. 또한 기지 조직 내에 β상이 형성된 합금에 대하여 연구한 결과, 부식속도는 β_{Zr}은 증가되고 β_{Nb}은 감소된다고 보고하였다[7,8]. 그러나 이러한 연구들은 Zr-based 합금의 부식특성과 생성된 β상의 관계에 대하여 산화막 미세구조 관점에서 분석은 수행되지 않았다.

본 연구에서는 Zr에 형성된 β상이 부식특성과 산화막 미세구조에 미치는 영향을 분석하기 위하여, 합금은 Nb의 함량을 1~5 wt.% 범위로 첨가하였으며 열처리는 β_{Nb}상을 얻기 위하여 570℃에서 500시간 열처리를 수행하였고, β_{Zr}상을 얻기 위하여 640℃에서 10시간 열처리를 수행하였다. β상(β_{Nb}과 β_{Zr}상)의 영향이 산화막 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 동일 두께의 산화막 시편을 제작 후 TEM, XRD 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

기지 내에 생성되는 제 2상에 의한 부식특성을 알아보기 위하여 Zr에 Nb 량을 1~5wt.%로 변화시킨 합금을 제조하였는데, 그 조성은 표 1과 같다. 시편은 VAR 방법을 이용하여 400g의 button형 ingot으로 용해 후 압연하여 판재시편으로 제조하였다. 제조된 판재시편은 시편제조과정에서 도입된 공정 및 열처리이력을 모두 제거하기 위하여 1020℃에서 20min 예열 후 β-quenching을 수행하였다. 일부 시편은 β_{Nb}상을 얻기 위하여 570℃에서 500시간 열처리를 실시하였고, 일부는 β_{Zr}상을 얻을 목적으로 640℃에서 10시간 열처리를 수행하였다. 이러한 시편의 기지조직은 광학현미경과 TEM-EDS를 이용하여 관찰하였다. 부식시험용 시편은 SiC 연마지를 이용하여 기계적으로 연마한 후, HF(5%), HNO_3(45%), H_2O(50%)의 pickling 용액으로 화학적인 연마를 실시하였다. 부식시험은 360℃ 수용액 상태에서 약 18MPa의 압력을 가진 static autoclave를 이용하여 실시하였고, 부식거동은 시간에 따른 무게 증가량을 측정하여 평가하였다.

부식된 시편의 산화막은, 천이전 영역에서 거의 동일 두께를 갖는 시편에 대하여 TEM과 low-angle XRD을 이용하여 분석하였다. 동일 두께의 산화막 분석용 시편은 약 20 mg/dm^2의 무게 증가량을 갖는데, 시편은 천이전 영역에서 동일 무게증가량을 갖도록 부식시간을 달리 하여 제작 하였다. 산화막 미세구조 연구를 위한 TEM 시편은 횡단면 방향으로 절단, 기계적연마, polishing 그리고 마지막으로 ion-milling 하여 준비하였다.

Low-angle XRD 분석은 모든 분석시료에 대하여 입사각을 2°로 적용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직 및 석출물 특성

그림 1은 제조된 시편의 Nb 함량 및 열처리조건에 따른 미세조직을 나타낸 것이다. 합금을 570℃ 와 640℃ 조건에서 열처리를 수행한 결과, 미세구조는 Nb의 함량에 따라 바뀌었는데 Nb이 증가됨에 따라 결정립의 크기는 감소되었다. 이는 β 열처리와 제 2상의 영향으로 사료된다. β열처리 효과는 Nb 함량이 증가함에 따라 M_s 온도가 하강하고 이로 인한 높은 구동력은 Martensite의 plate 폭이 감소되는 것으로 설명 될 수 있다[9]. 그리고 제 2상들은 결정립 성장을 억제하는 방해물로 작용하게 된다. 이로 인하여 Nb의 첨가량이 증가되면 시편의 결정립 크기가 작아지는 것으로 생각된다.

Nb 첨가량과 열처리조건에 대한 영향을 분석하기 위하여, TEM을 이용한 미세조직 연구를 실시하였다. 그림 2는 $\alpha+\beta_{Nb}$ 영역인 570℃ 에서 500시간 열처리한 시편과 $\alpha+\beta_{Zr}$ 영역인 640℃ 에서 10시간 열처리한 시편에 대한 사진이다. 제 2상들은 결정립계에서 주로 관찰되었는데, 원형과 needle 모양으로 형성되었다. 그림 3은 570℃에서 500시간, 그리고 640℃에서 10시간 열처리된 Zr-3.0Nb 합금에서 형성된 석출물을 분석한 결과이다. 제 2상의 석출 형태는 열처리 온도에 의존되는데, 이는 EDS 분석과 SAD pattern으로 분석되었다. β_{Nb}상은 상태도 상의 $\alpha+\beta_{Nb}$ 구역인 570℃에서 열처리된 합금에서 주로 구형의 형태로 관찰되었고, β_{Zr}상은 $\alpha+\beta_{Zr}$ 구역인 640℃로 열처리된 합금에서 주로 elongated 형으로 결정립계를 따라 형성되었다.

3.2 Nb 첨가합금의 부식특성

그림 4는 Nb의 첨가량과 열처리에 따른 합금의 부식특성을 시간에 따른 무게 증가량으로 나타낸 결과이다. 그림 4의 (a)는 570℃로 열처리를 수행한 시편의 부식결과로서, 합금의 초기 부식거동은 부식초기에는 cubic rate를 따라 무게가 증가되는 경향을 보이고 있으며, 90일 부식시험이 진행되어도 천이는 관찰되지 않았다. 그림 4의 (b)는 640℃로 열처리를 수행한 시편의 부식시험 결과로서, 이들 합금의 내식성은 초기에 가속되는 경향이 관찰되었고, Nb 첨가량이 증가될수록 낮은 부식저항성을 가지고 있었다. 그림 5는 Zr-xNb 합금의 부식특성을 Nb의 첨가량과 무게 증가량에 대한 함수로 나타낸 결과인데, 이는 Nb 함량과 열처리 효과를 명확하게 나타낼 수 있다. 그림에서 보여지듯이, Nb 첨가 Zr 합금의 부식거동은 열처리에 의해 생성되는 β상의 종류에 크게 의존되었다. 시편의 내식성은 640℃로 열처리하여 β_{Zr}이 생성될 때보다 570℃로 열처리하여 β_{Nb}이 생성될 때 매우 우수하게 관찰되었다. 또한 β_{Zr}이 생성되면 그 량이 증가할수록 내식성은 점차 감소되는 경향이 나타났다.

3.3 산화막 미세구조 분석

TEM을 이용한 산화막 형태 분석

지금까지 많은 연구자들은 부식거동과 산화막의 미세구조와 관계의 연구를 수행하여 왔는데, 주상정 구조의 산화막은 내식성을 증가시키고 등축정의 산화막은 내식성을 감소시킨다고 보고하고 있다[10-12]. 본 연구에서도 TEM을 이용하여 산화막의 미세구조 분석을 실시하여 산화막 미세구조와 내식성에 관련하여 연구하고자 하였다.

그림 6은 산화막이 형성된 Zr-3.0Nb 합금의 산화막 미세구조를 보여주는데, 산화막은 천이전 영역에서 거의 동일 두께를 갖도록 부식되었다. 570℃로 열처리한 경우, 산화막의 미세구조는 대부분이 주상정 구조를 형성하고 있었으나 640℃로 열처리한 경우에는 등축정 미세구조로 형성된 것이 관찰되었다. 이러한 산화막 미세구조 특성은 기지 내에 형성된 제2상인 β상과 관계된 것으로 사료된다. 그림 7과 8은 산화막내에 남아있는 β상들이 관찰된 것을 보여준다. 그림 7은 570℃로 열처리된 합금의 부식된 Zr-3.0Nb 합금의 산화막 미세구조로서, 산화막 내에 P1, P2 그리고 P3의 β상들이 관찰되었는데 이러한 상들은 EDS 분석결과 높은 Nb의 함량과 낮은 Zr과 O로 구성되어 있음을 확인 할 수 있다. 이는 산화되는 동안에 β_{Nb}이 α 모재보다 산화속도가 늦기 때문에 산화막 내부에 남아있는 것으로 생각되며, 또한 이러한 상들은 SAD 분석결과 비정질의 특성을 가지는 것으로 사료된다. 그리고 이 시편의 산화막 미세구조는 주로 내식성이 우수한 주상정 구조로 형성되어 있다. 그림 8은 640℃로 열처리한 Zr-3.0Nb 합금의 금속/산화막 계면에서의 산화막 미세구조를 관찰한 결과로서, 산화막이 여러 층으로 형성된 것을 보여준다. 관찰된 여러 층의 산화물은 금속/산화막 계면으로부터 주상정 산화물, 미세한 등축정 산화물, 그리고 주상정 산화물로 관찰되었다. 이러한 층들의 성분에 대하여 EDS로 분석한 결과, 주상정의 산화막은 Zr과 O 성분을 가지나 미세한 등축정의 산화막은 Zr과 적은 량의 Nb 그리고 O의 성분을 갖는다. 이와 같은 EDS자료를 바탕으로 하여 미세한 등축정의 산화물은 β_{Zr}이 산화되는 동안 형성된 것으로 알 수 있다. 산화과정 동안, β_{Zr}상은 미세한 등축정 산화물 형태로서 주상정의 산화층을 단절시키는 특성을 갖고, 부식이 더욱 진행되면 등축정 산화물로 발전되는 것으로 생각된다. 그리하여 산화막의 미세구조는 주상정에서 등축정으로 바뀌는 것으로 사료된다.

Low-angle XRD를 이용한 산화막 결정구조 분석

Zr 합금에서 생성되는 산화막 특성 중 하나는 PBW(pilling-bedworth ratio)가 1.56으로 높기 때문에 산화막 내에 압축응력이 작용하게 되고 이로 인하여 산화막내에 tetra-ZrO_2가 형성되고, 이러한 tetra-ZrO_2 상은 부식저항 층의 역할을 하여 우수한 내식성을 가지는 것으로 알려져 있다[13]. 그림 9는 동일 두께를 갖는 산화막 시편의 결정구조 분석을 나타낸 것으로 tetra-ZrO_2와 mono-ZrO_2의 peak이 관찰되고 있다. 이와 같은 분석을 바탕으로 하여 그림 10에 tetra-ZrO_2의 분율을 정량화 하여 나타내었다. 우수한 내식성을 갖는 tetra-ZrO_2의 분율은 기지 내에 β_{Nb}을 만들기 위하여 570℃로 열처리를 수행한 경우에는 높게 나타났으나, β_{Zr}을 만들기 위하여 640℃로 열처리를 수행한

경우에는 낮게 나타나고 β_{Zr} 량이 증가되면 점차적으로 감소하는 경향이 관찰되었다.

4. 결론

Nb 첨가합금의 부식 및 산화막특성은 기지조직에 형성되는 β상에 따라 다른 경향이 나타났다.

1. 부식시험을 수행한 결과, 기지조직 내에 β_{Nb}상이 형성되면 우수한 내식성을 나타내지만 β_{Zr}상이 형성되면 내식성이 감소하였다.
2. 산화막 분석을 수행한 결과, β_{Nb}상은 주상정구조의 산화막을 유지시켜주고 tetra-ZrO_2상 안정화 시키는 데에 반해, β_{Zr}상은 주상정의 산화막을 등축정구조의 산화막으로 변태시키고 tetra-ZrO_2상을 mono-ZrO_2상으로 변태를 촉진시키는 특성이 있는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력 연구개발사업인 "지르코늄 신합금 핵연료 피복관 개발" 과제의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

[1] G.P. Sabol, G.R. Kilp, M.G. Balfour, E. Roberts, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1023 (1989) p.227.

[2] A.V. Nikulina, Y.K. Bibilashvili, P.P. Markelov, M.M. Peregu, V.A. Koterekhov, A.F. Lositsky, N.Y. Kuzmenko, Y.P. Shevnin, V.K. Shamardin, G.P. Kobylyansky, A.E. Novoselov, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) p.785.

[3] J.P. Mordon, G. Garner, P. Beslu, D. Charquet, J. Senevat, in: Proceedings of the 1997 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, Portland, Oregon, March 2-6 (1997) p.405.

[4] S. Suzuki, K. Murakami, T. Takahashi, in: Proceedings of the 1994 International Topical Meeting on LWR Fuel Performance, West Palm Beach, Florida, Apral 17-21 (1994) p.352.

[5] H.H. Klepfer, J. Nucl. Mater. 9 (1963) p.65.

[6] T. Isobe and Y. Matsuo, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) p.346.

[7] G.P. Sabol, R.J. Comstock, U.P. Nayak, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1354 (2000) p.525.

[8] V.F. Urbanic, R.W. Gilbert, IAEA Techical Committee Meeting on Fundamental Aspects of Corrosion of Zr-based Alloys for Water Reactor Environments, Portland, Oregon, 11-5 Sept. (1989)

[9] D. Stewart, B.A. Hatt, J.A. Roberts, Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965) p. 1081.

[10]F. Garzarolli, H. Seidel, R. Tricot, J.P. Gros, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1132 (1991) p.395.

[11]H. Anada, B.J. Herb, K. Nomoto, S. Hagi, R.A. Graham, T. Kuroda, Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM STP 1295 (1996) p.74.

[12]Y.H. Jeong, J.H. Baek, S.J. Kim, H.G. Kim, H. Ruhmann, J. Nucl. Mater. 270 (1999) p.322.

[13]J. Godlewski, J.P. Gros, M. Lambertin, J.F. Wadier, and H. Weidinger, ASTM STP 1132 (1991) p.416.

Table 1. Alloy composition and heat-treatment of Zr-Nb binary alloys

Alloy	Heat-treatment
Zr-xNb (x= 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 5.0 wt.%)	(a) 570°Cx500hr ($\alpha+\beta_{Nb}$ region) (b) 640°Cx10hr ($\alpha+\beta_{Zr}$ region)

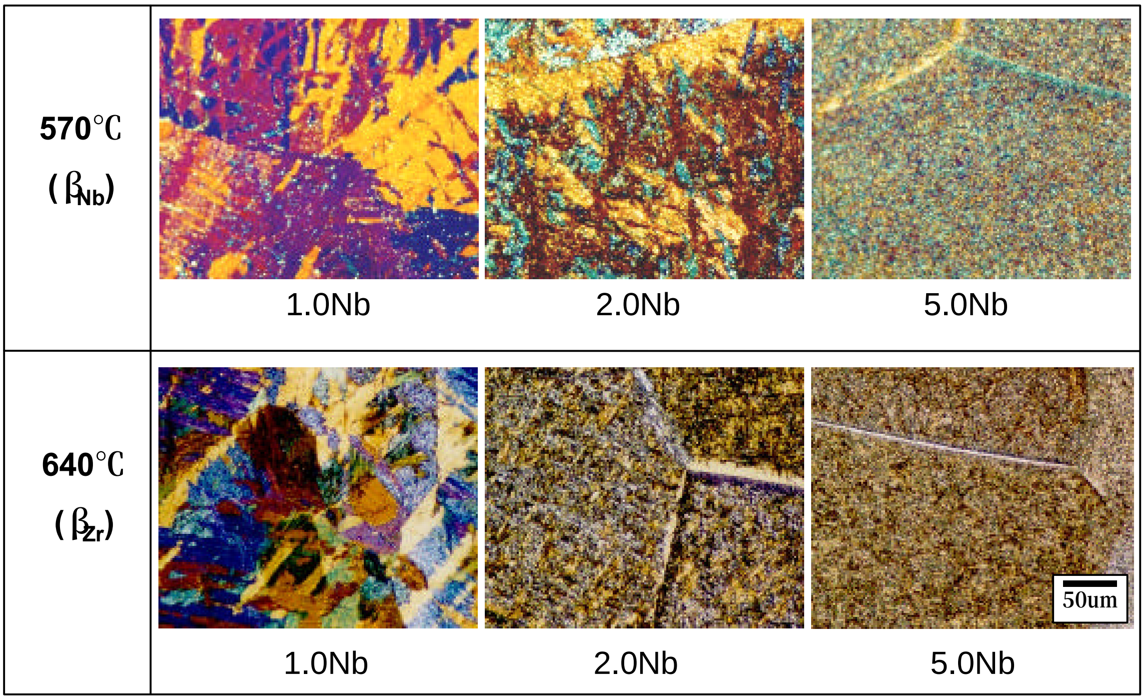


Fig.1 Microstructures of Zr-xNb alloys with annealing temperature at 570℃ for 500hr and at 640℃ for 10hr

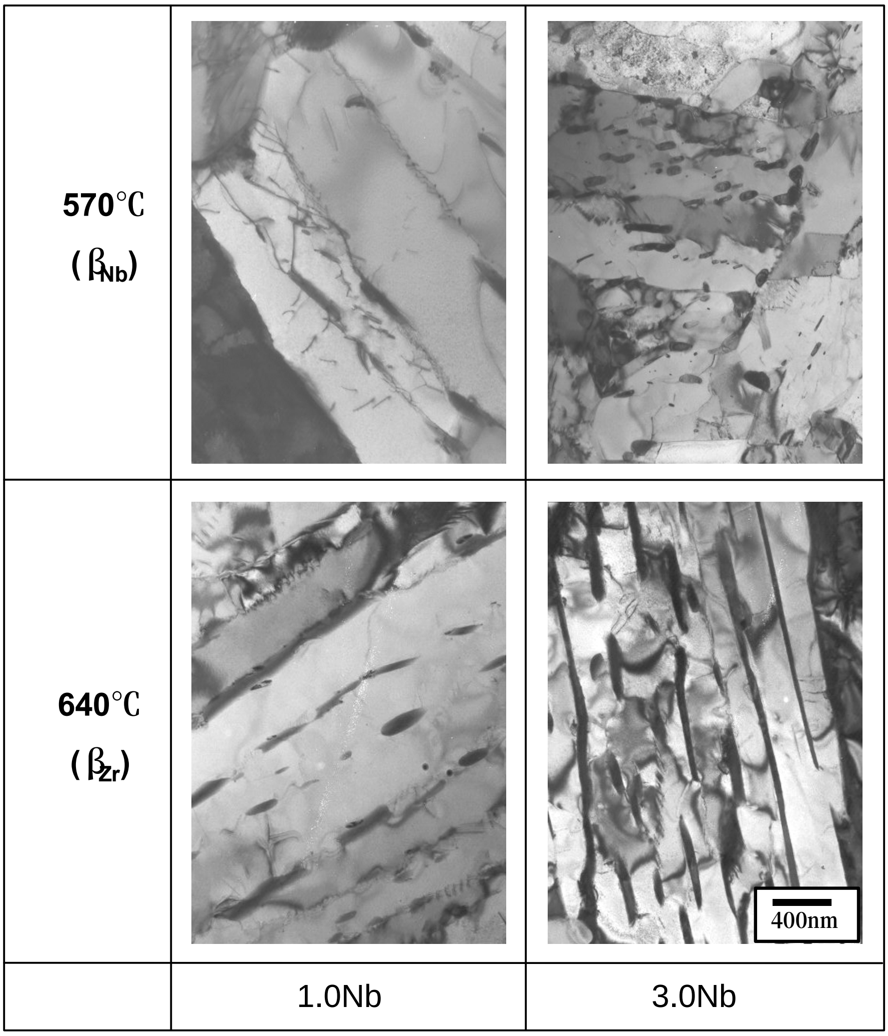
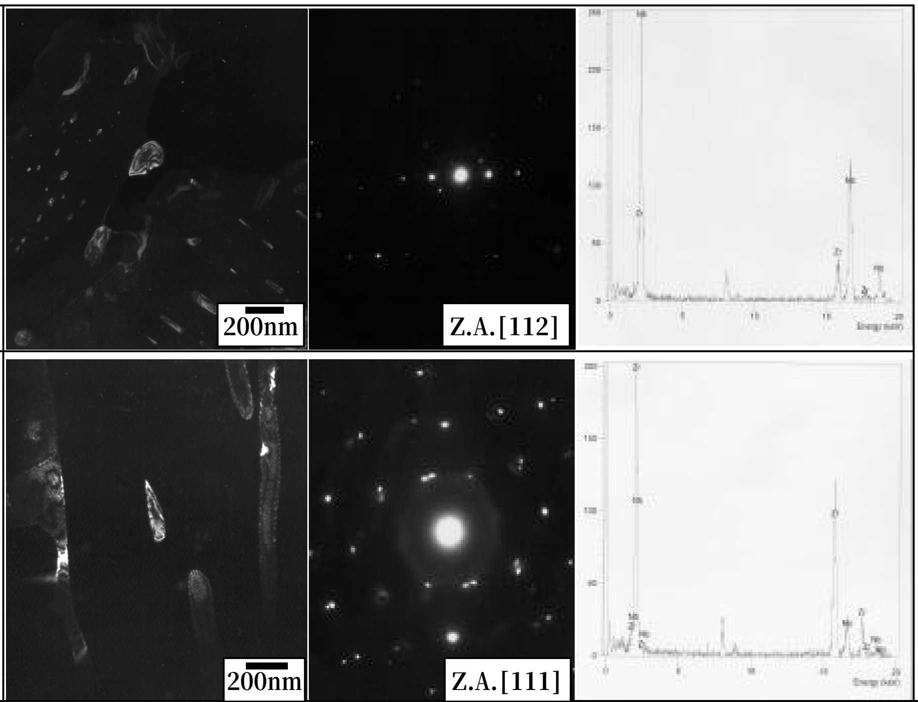


Fig.2 TEM micrographs of Zr-xNb alloys with annealing temperature at 570℃ for 500hr and at 640℃ for 10hr



570℃ (β$_{Nb}$)			
640℃ (β$_{Zr}$)			
	ppt image	SAD pattern	EDS spectra

Fig.3 Second phase precipitates in Zr-3.0Nb alloys with annealing temperature at 570℃ for 500hr and at 640℃ for 10hr

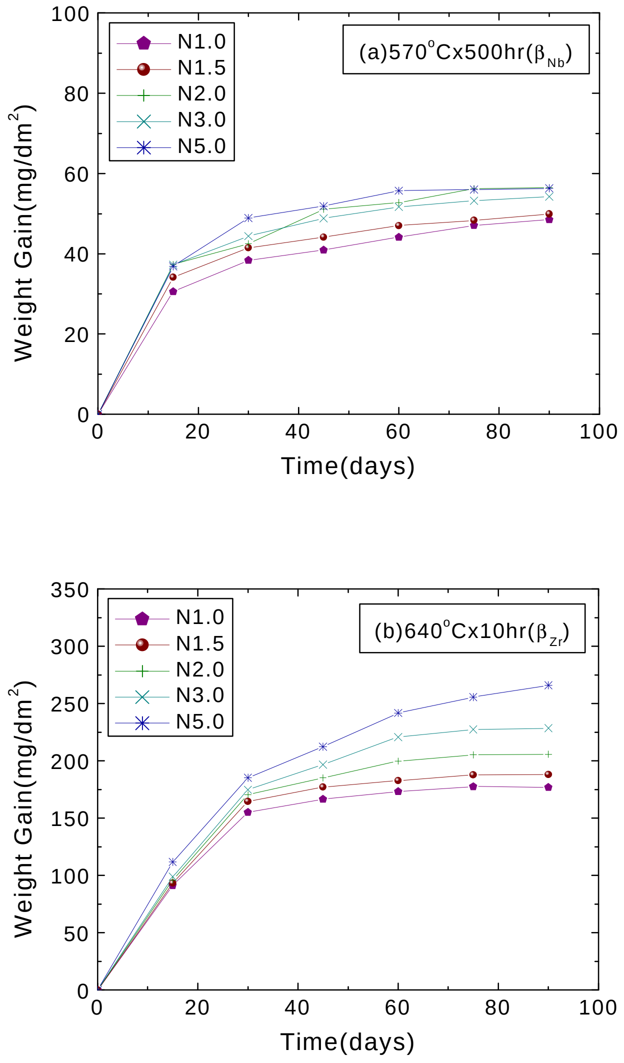


Fig.4 Corrosion behaviors of Zr-xNb alloys at 360℃ in water

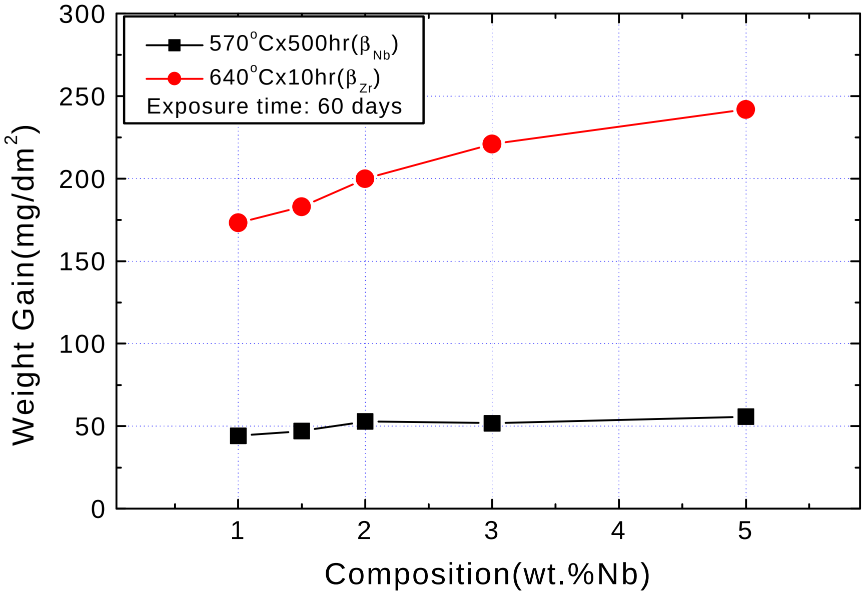
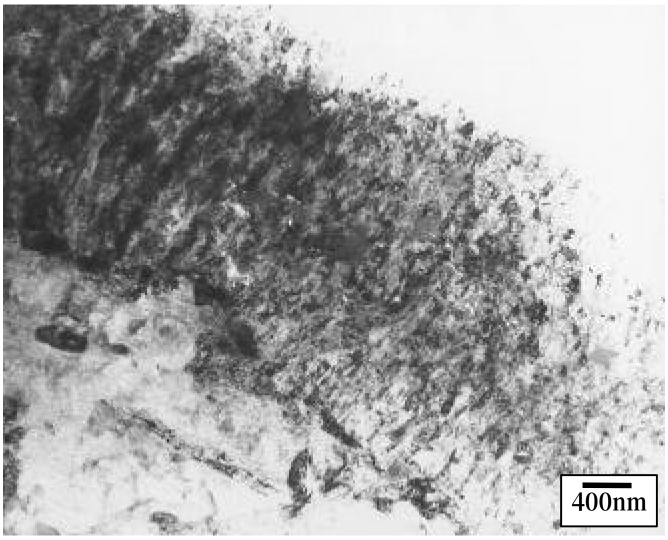
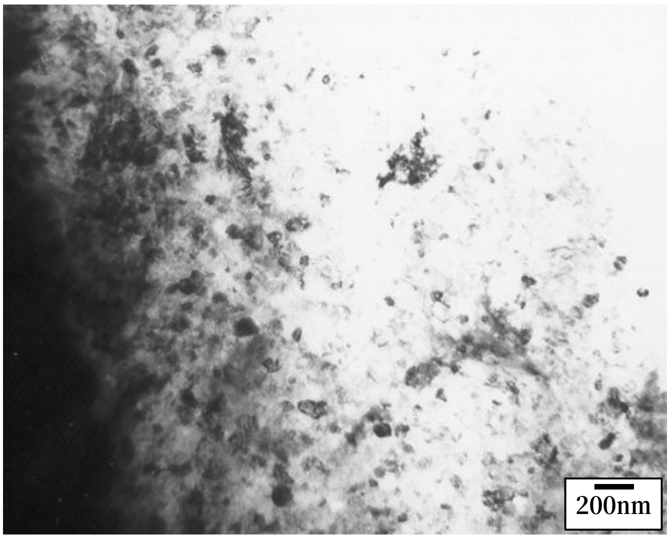


Fig.5 Corrosion behaviors of Zr-xNb alloys at 360℃ in water for 60 days



(a) 570℃(β_{Nb})



(b) 640℃(β_{Zr})

Fig.6 Cross-sectional TEM micrographs of zirconium-oxide at pre-transition on Zr-3.0Nb alloys

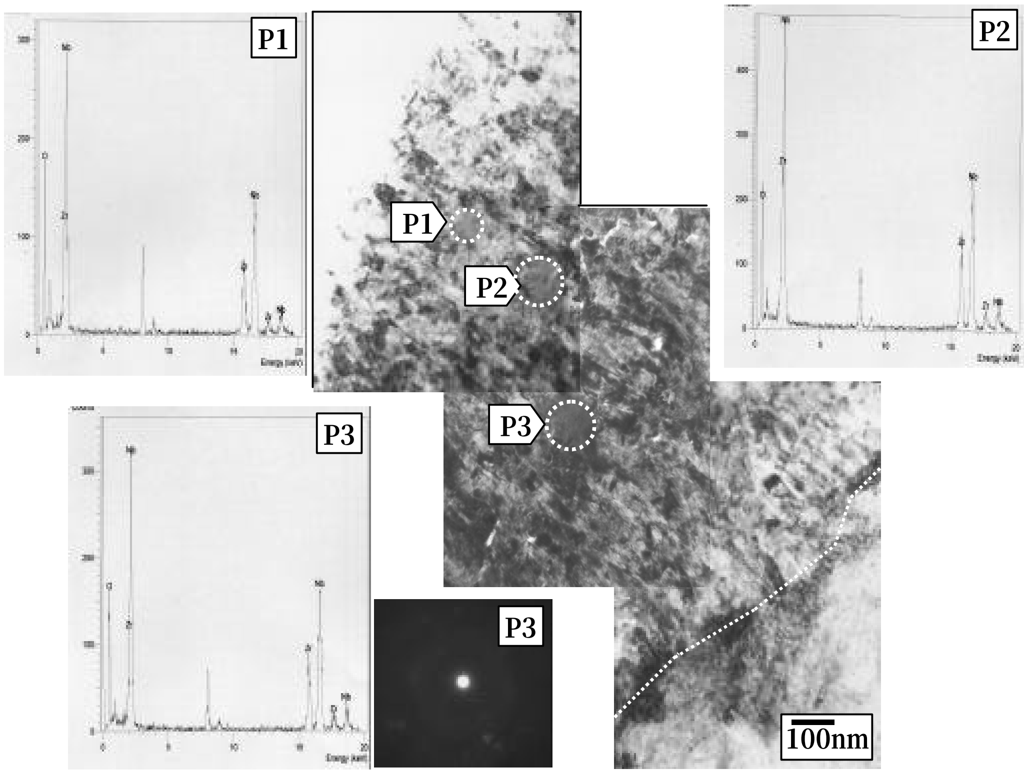


Fig.7 Cross-sectional TEM micrographs and EDS spectra of zirconium-oxide at pre-transition on Zr-3.0Nb alloys(β_{Nb} annealing)

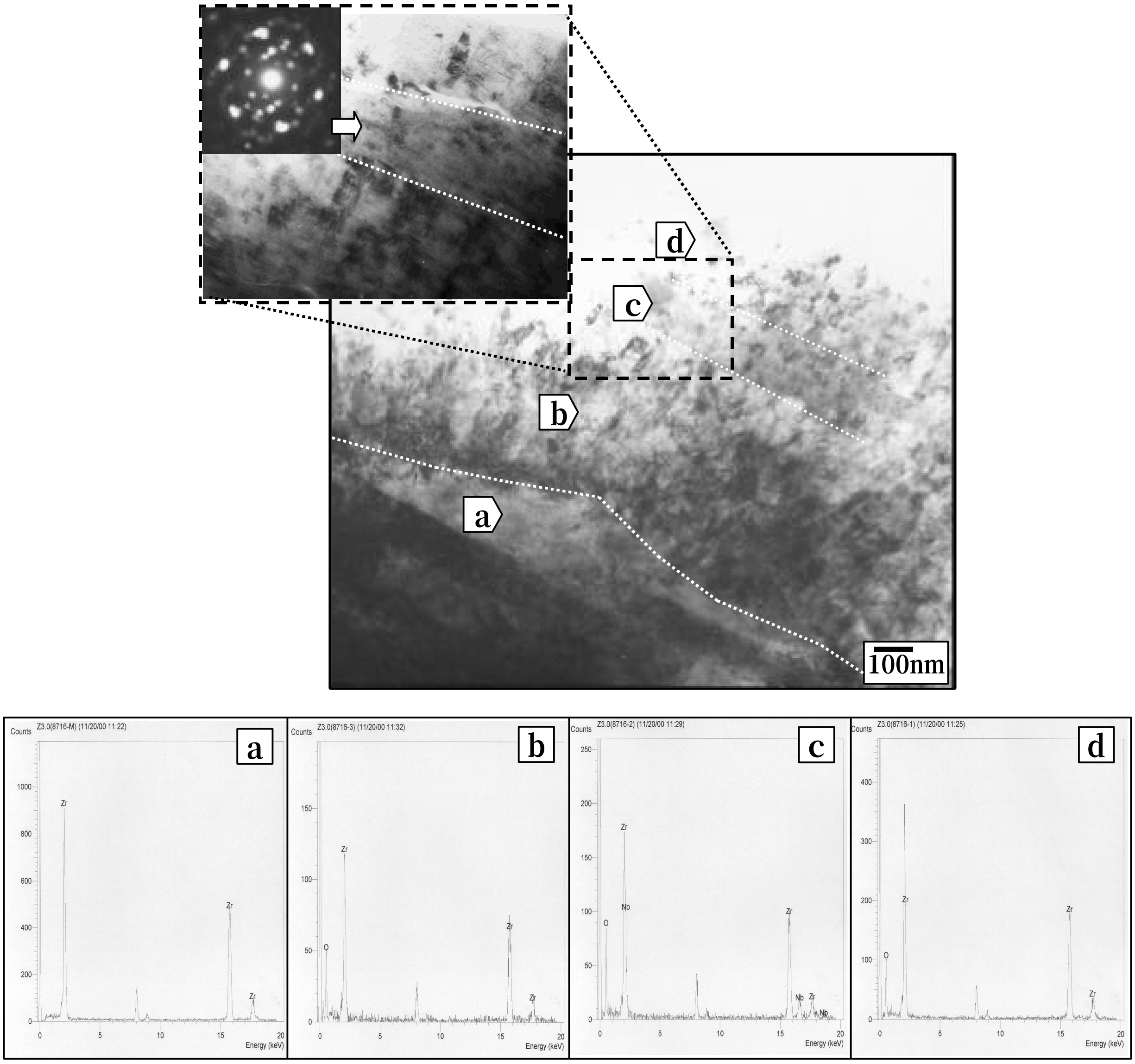


Fig.8 Cross-sectional TEM micrographs and EDS spectra of zirconium-oxide at pre-transition on Zr-3.0Nb alloys(β_{Zr} annealing)

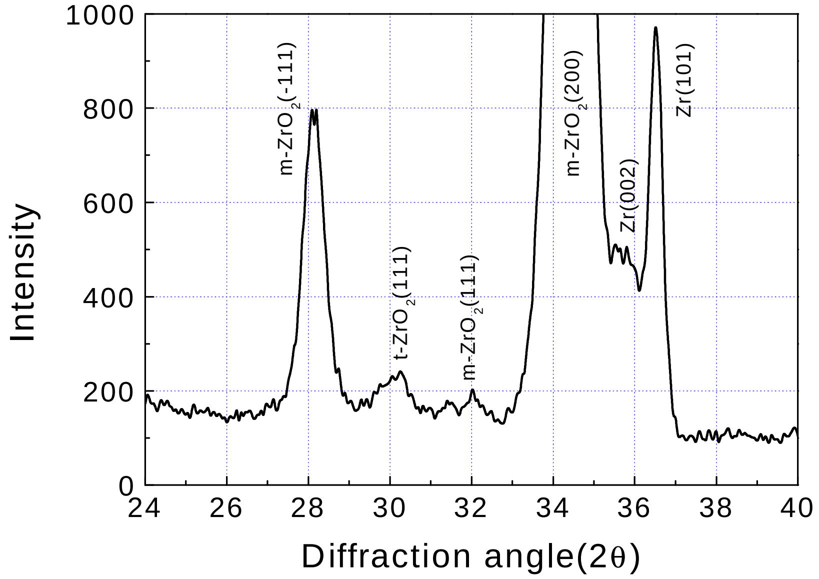


Fig.9 Diffraction pattern on zirconium oxide at equal weight gain formed in water at 360℃ about Zr-1.0Nb alloys

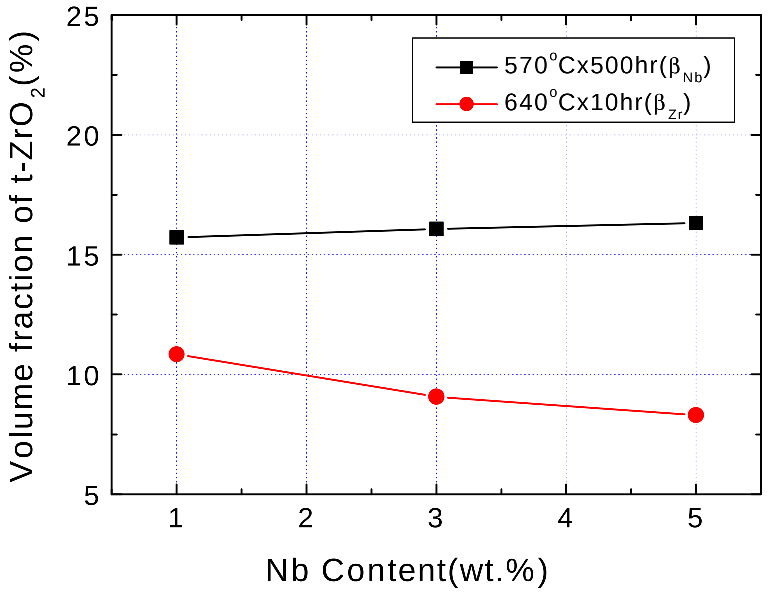


Fig.10 Volume fraction of tetra-ZrO_2 at equal weight gain of zirconium oxide at pre-transition